

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-133600

(P2003-133600A)

(43)公開日 平成15年5月9日(2003.5.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>H 0 1 L 35/34  
35/16  
35/32  
H 0 2 N 11/00  
// C 2 3 C 14/06

識別記号

F I  
H 0 1 L 35/34  
35/16  
35/32  
H 0 2 N 11/00  
C 2 3 C 14/06テ-マコ-ト<sup>\*</sup>(参考)

4 K 0 2 9

A

A

K

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願2001-326398(P2001-326398)

(22)出願日

平成13年10月24日(2001.10.24)

(71)出願人 000242231

北川工業株式会社

愛知県名古屋市中区千代田2丁目24番15号

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72)発明者 山口 晃生

愛知県名古屋市中区千代田2丁目24番15号

北川工業株式会社内

(74)代理人 100082500

弁理士 足立 勉

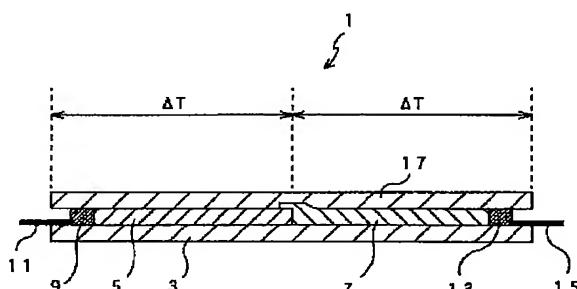
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電変換部材及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 加工が容易で、利用範囲が広い等の利点を有する熱電変換部材及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 熱電変換部材1は、柔軟性を有する基板3の表面上に、スパッタリングにより、p型熱電素子層5とn型熱電素子層7とを形成したものであり、熱電変換部材1自体、柔軟性を有している。基板3は、厚さ17.5μmのポリイミド製の樹脂フィルムからなり、この樹脂フィルム単層で構成されたフレキシブルな樹脂層である。p型熱電素子層5は薄膜層であり、Bi-Te-Sbを添加することによりp型半導体としたものである。一方、n型熱電素子層は薄膜層であり、Bi-Te-Sbを添加することによりn型半導体としたものである。p型熱電素子層5は、熱電変換部材1の中央側の端部(熱電変換部材1の中央部)にて、n型熱電素子層7と重ね合わされて接合されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、柔軟性を有する基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体からなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことと特徴とする熱電変換部材。

【請求項2】 温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、少なくとも樹脂層を備えた基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体からなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことを特徴とする熱電変換部材。

【請求項3】 温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、少なくとも樹脂層を備えるとともに柔軟性を有する基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体からなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことを特徴とする熱電変換部材。

【請求項4】 前記基板は、1層の樹脂層からなるもの又は複数の樹脂層を積層したものであることを特徴とする前記請求項1～3のいずれかに記載の熱電変換部材。

【請求項5】 前記基板は、前記樹脂層に加え、前記樹脂とは異なる種類の材料からなる1又は複数の異種層を積層したものであることを特徴とする前記請求項4に記載の熱電変換部材。

【請求項6】 前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを並列に配置するとともに、互いの熱電素子層の一部を直接に接触させて導通を確保し、前記基板の平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することと特徴とする前記請求項1～5のいずれかに記載の熱電変換部材。

【請求項7】 前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを並列に配置するとともに、互いの熱電素子層の一部を導電層を介して接触させて導通を確保し、前記基板の平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することと特徴とする前記請求項1～5のいずれかに記載の熱電変換部材。

【請求項8】 導電層を配置した前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを前記導電層を介して直列に接続し、前記基板の厚み平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することと特徴とする前記請求項1～5のいずれかに記載の熱電変換部材。

【請求項9】 前記請求項1～8のいずれかに記載した熱電変換部材の製造方法であって、前記蒸着を行う技術として、スパッタリング法を用いることを特徴とする熱電変換部材の製造方法。

【請求項10】 前記請求項1～8のいずれかに記載した熱電変換部材の製造方法であって、前記蒸着の後に、前記p型熱電素子層及びn型熱電素子層を形成した基板に対して加熱する熱処理を施すことと特徴とする熱電変換部材の製造方法。

【請求項11】 前記熱処理は、大気圧より低圧にした状態で加熱する処理であることを特徴とする前記請求項10に記載の熱電変換部材の製造方法。

【請求項12】 前記熱処理は、圧力を加えた状態で加熱する処理であることを特徴とする前記請求項10に記載の熱電変換部材の製造方法。

【請求項13】 前記熱処理は、周囲雰囲気を大気圧より低圧にし且つ機械的に圧力を加えた状態にして、加熱する処理であることを特徴とする前記請求項10に記載の熱電変換部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度差を利用して熱を電気に変換することができる熱電変換部材及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、熱を電気に変換する熱電変換素子（熱電モジュール）として、例えばBi-Te系の半導体を利用したものが知られている。この半導体を利用した熱電変換素子とは、例えば図6に示す様に、p型半導体とn型半導体を接合して電気的に接続し、接合側を高温にさらすとともに分岐側を低温側にさらすことにより、その温度差（ΔT）を利用して発電することができるものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来より時計等に実際に用いられている熱電変換素子の形状としては、p型半導体やn型半導体である溶製材又は焼結材をブロック状に切り出し、セラミックス等の基板上に配列したものが知られているが、下記①～④の様な問題があり、一層の改善が求められていた。

【0004】①溶製材又は焼結材の加工性が悪い。例えば、実用化されている材料の強度が低く、劈開性を有するため加工性が悪い。従って、組立の自動化には向きである。

②基板に高強度のもの使用するため、使用箇所が制限される。

【0005】③基板が高強度であること等により、複雑形状に加工することが難しい。

④溶製材又は焼結材をブロック状に切り出すため、歩留まりが悪く、高コストである。

本発明は、上記の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は、加工が容易で、利用範囲が広い等の利点を有する熱電変換部材及びその製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】(1) 請求項1の発明では、温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、柔軟性を有する基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体か

らなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことと特徴としている。

【0007】本発明では、柔軟性を有する基板上に、蒸着によって、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを形成するので、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを非常に薄膜とすることができる。従って、熱電変換部材自体も柔軟なものとすることができるので、加工性に優れており、複雑形状に加工することも容易である。そのため、使用箇所の制限が少なく、多くの用途に使用することができる。

【0008】また、その製造が容易であるばかりでなく、(熱電変換部材を利用した機器の組立)自動化にも対応が容易である。更に、基板自体も薄膜にすることにより、熱電変換部材全体を薄膜にできるので、省スペース化を実現することができる。

【0009】その上、従来の溶製材又は焼結材をブロック状に切り出すものに比べて、歩留まりが高く、低コストである。しかも、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを薄膜にすることにより、両熱電素子層を介する熱伝導を低減できるので、高い効率の熱電変換部材を得ることができる。

【0010】(2)請求項2の発明では、温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、少なくとも樹脂層を備えた基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体からなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことを特徴としている。

【0011】本発明では、少なくとも樹脂層を備えた基板上に、蒸着によって、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを形成するので、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを非常に薄膜とすることができます。従って、従来のブロック状の半導体を配列するものに比べて、その製造が容易であり、歩留まりが高く、低コストである。

【0012】また、加工性にも優れており、機器の組立の自動化にも対応が容易である。更に、基板に(熱伝導性が低い)樹脂層を含むことにより、基板を介する熱伝導を低減できるので、高い効率の熱電変換部材を得ることができると。

(3)請求項3の発明では、温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換部材において、少なくとも樹脂層を備えるとともに柔軟性を有する基板上に、p型半導体からなる薄膜のp型熱電素子層とn型半導体からなる薄膜のn型熱電素子層とを、蒸着により形成したことを特徴としている。

【0013】本発明は、前記請求項1及び請求項2の発明の構成を備えているので、両発明の効果を發揮することができ、極めて優れたものである。

(4)請求項4では、前記基板は、1層の樹脂層からなるもの又は複数の樹脂層を積層したものであることを特徴としている。

【0014】本発明は、基板の構成を例示したものである。本発明では、樹脂層単体から基板を構成する場合には、基板の構成が簡易化でき、その製造が容易である。また、複数の樹脂層を積層して基板を構成する場合には、基板の特性として、例えば破損しにくい強度が大きなもの等各種の性質を有する基板を得ることができる。

【0015】前記樹脂層としては、例えば柔軟性を有する樹脂フィルムなどを採用できる。また、前記樹脂層の材料としては、例えばP I(ポリイミド)、P E T(ポリエチレンテレフタート)、P E S(ポリサルファン)、P E E K(ポリエーテルエーテルケトン)、P E(ポリエチレン)、P P S(ポリフェニレンサルファイト)等を採用することができる。

【0016】尚、基板の表面が樹脂層である場合には、樹脂層の表面上に、p型熱電素子層及びn型熱電素子層が形成されている。

(5)請求項5の発明では、前記基板は、前記樹脂層に加え、前記樹脂とは異なる材料からなる1又は複数の異種層を積層したものであることを特徴としている。

【0017】本発明は、基板の構成を例示したものである。本発明では、樹脂層と樹脂と異なる異種層から基板を構成するので、樹脂層のみの場合に比べて、基板の特性として、例えば強度が増加したもの等各種のものを得ることができる。

【0018】前記異種層としては、例えばアルミニウム、銅などの金属層、不織布からなる層、紙からなる層、炭素、セラミックからなる層が挙げられる。

(6)請求項6の発明では、前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを並列に配置するとともに、互いの熱電素子層の一部を直接に接触させて導通を確保し、前記基板の平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することを特徴としている。

【0019】本発明は、熱電変換部材の構成を例示したものである。本発明は、図1に例示する様に、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを平面方向に接合し、基板の平面方向の温度差( $\Delta T$ )を利用して、発電を行うことができる。

(7)請求項7の発明では、前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを並列に配置するとともに、互いの熱電素子層の一部を導電層を介して接触させて導通を確保し、前記基板の平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することを特徴としている。

【0020】本発明は、熱電変換部材の構成を例示したものである。本発明は、図4に例示する様に、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを導電層を介して平面方向に接合し、基板の平面方向の温度差( $\Delta T$ )を利用して、発電を行うことができる。

(8)請求項8の発明では、表面に導電層を配置した前記基板上に、前記p型熱電素子層とn型熱電素子層とを

前記導電層を介して直列に接続し、前記基板の厚み平面方向の温度差を利用して電気を発生させる構成を有することを特徴としている。

【0021】本発明は、熱電変換部材の構成を例示したものである。本発明は、図5に例示する様に、p型熱電素子層とn型熱電素子層とを（予め形成した）導電層を介して直列に接続し、基板の厚み平面方向の温度差（ΔT）を利用して発電を行うことができる。

【0022】(9) 請求項9の発明は、上述した熱電変換部材の製造方法であって、蒸着を行う技術として、スパッタリング法を用いることを特徴としている。本発明は、蒸着する方法を例示したものであり、スパッタリングにより、薄膜のp型熱電素子層及びn型熱電素子層を容易に形成することができる。

【0023】尚、スパッタリング以外に、各種の薄膜の半導体層を形成する方法を採用できる。例えば、周知の物理蒸着や化学蒸着を採用でき、特に物理蒸着のうち、真空蒸着、イオンプレーティングなどを採用することができる。

(10) 請求項10の発明は、上述した熱電変換部材の製造方法であって、蒸着により、p型熱電素子層及びn型熱電素子層を形成した後に、それらを備えた基板に対して加熱する熱処理を施すことを特徴としている。

【0024】この熱処理を行うことにより、薄膜素子層であるp型熱電素子層及びn型熱電素子層を安定化させ、電気抵抗を下げることで、その性能を上げることができる。

(11) 請求項11の発明では、熱処理は、大気圧より低圧にした状態で加熱する処理であることを特徴としている。

【0025】本発明は、熱処理を例示したものであり、大気圧より低圧の状態（1Pa以上、大気圧未満であればよく、特にいわゆる真空中が好ましい）で加熱することにより、薄膜素子層の酸化を防止することができる。

(12) 請求項12の発明では、熱処理は、圧力を加えた状態で加熱する処理であることを特徴としている。

【0026】本発明は、熱処理を例示したものであり、例えばプレス等で機械的に圧力を加えた状態（好ましくは1MPa以上、500MP以下）で熱処理を施すことにより、薄膜素子層が基板から剥離することを防止することができる。

(13) 請求項13の発明では、熱処理は、周囲雰囲気を大気圧より低圧（特に真空）にし且つ機械的に圧力を加えた状態にして、加熱する処理であることを特徴としている。

【0027】本発明は、前記請求項11及び12の構成を備えているので、例えば真空中でプレスした状態で加熱することにより、両構成による効果が得られ、最も好ましい例である。尚、上述した各構成としては、下記の範囲や材料等を採用することができる。

【0028】・前記基板の柔軟性の程度としては、曲率R：0.1mm以上500mm以下の範囲であれば、加工性が良く、使用範囲も広いので好適である。

・前記基板の厚みとしては、5～800μm（好ましくは5～70μm）の薄膜であると、柔軟性、加工性、省スペース化などの上で好適である。

【0029】・前記p型熱電素子層及びn型熱電素子層の厚みとしては、1～100μm（好ましくは10～50μm）の薄膜であると、柔軟性、加工性、省スペース化などの上で好適である。

・前記p型半導体及びn型半導体の材料（熱電素子材料）としては、Bi-Te、Mg-Si、Mn-Si、Fe-Si、Si-Ge、Pb-Te等の半導体金属間化合物からなる熱電素子材料、カルコゲナイト系、スクッテルダイト系、フィルドスクッテルダイト系、炭化ホウ素等の熱電素子材料が挙げられる。

### 【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の熱電変換部材及びその製造方法の実施の形態の例（実施例）を説明する。

#### (実施例1)

a) まず、本実施例の熱電変換部材の構成について説明する。

【0031】図1の断面図に示す様に、本実施例の熱電変換部材1は、柔軟性を有する基板3の表面上に、スパッタリングにより、p型熱電素子層5とn型熱電素子層7とを形成したものであり、熱電変換部材1自体、柔軟性を有している（フレキシブルである）。

【0032】前記基板3は、厚さ175μmのポリイミド製のフィルム（樹脂フィルム）からなり、この樹脂フィルム単層で構成されたフレキシブルな樹脂層である。

前記p型熱電素子層5は、厚さ約25μmの薄膜層であり、Bi-Teにアンチモン（Sb）を添加することによりp型半導体としたもの、即ち、 $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.75}$ からなる層である。一方、n型熱電素子層は、厚さ約25μmの薄膜層であり、Bi-Teにセレン（Se）を添加することによりn型半導体としたもの、即ち、 $Bi_{2.7}Te_{2.7}Se_{0.3}$ からなる層である。

【0033】前記p型熱電素子層5は、熱電変換部材1の中央側の端部（熱電変換部材1の同図の左右方向の中央部）にて、n型熱電素子層7と重ね合わされて接合されている。また、p型熱電素子層5は、その外側の端部（同図の左方）にて、半田等のリード線接合部材9により、リード線11に接合されている。一方、n型熱電素子層7は、その外側の端部（同図の右方）にて、同様なリード線接合部材13により、リード線15に接合されている。

【0034】尚、熱電変換部材1の表面は、厚さ175μmのポリイミドからなる樹脂フィルム17で覆われている。

b) 次に、本実施例の熱電変換部材1の製造方法を、図2に基づいて説明する。

【0035】①まず、樹脂フィルムからなる基板3を、第1マスキング治具19で覆い、1回めのマスキングを行う。具体的には、p型熱電素子層5の形成部分が開けられた開口部19aを有する第1マスキング部材19を、基板3上に載置する。

【0036】②次に、そのマスキングした基板3を、周知のスパッタリングを行う装置に入れて、1回めのスパッタリングを実施し、p型熱電素子層5を形成する。具体的には、p型熱電素子層5を形成する薄膜作製装置として、RFスパッタ装置を使用し、p型熱電素子層5の材料として、上述した(Bi<sub>2</sub>T<sub>e3</sub>)<sub>0.25</sub>(Sb<sub>2</sub>T<sub>e3</sub>)<sub>0.75</sub>を用い、スパッタガスとして、Arガスを使用した。スパッタ条件は、出力：40W、Arガス圧：1.5×10<sup>-1</sup>Paとした。

【0037】③次に、p型熱電素子層5の形成後、第1マスキング治具19を取り除く。

④次に、p型熱電素子層5が形成された基板3を、第2マスキング部材21で覆う。具体的には、n型熱電素子層7の形成部分が開けられた開口部21aを有する第2マスキング治具部材21を、基板3上に載置する。このとき、p型熱電素子層5の端部に重ねてn型熱電素子層7を形成するために、第2マスキング治具21部材の開口部21aからp型熱電素子層5の端部が露出するようになる。

【0038】⑤次に、そのマスキングした基板3を、同様なスパッタリングを行う装置に入れて、2回めのスパッタリングを実施し、n型熱電素子層7を形成する。具体的には、n型熱電素子層7を形成する薄膜作製装置として、RFスパッタ装置を使用し、n型熱電素子層7の材料として、上述したBi<sub>2</sub>T<sub>e2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>を用い、スパッタガスとして、Arガスを使用した。スパッタ条件は、出力：40W、Arガス圧：1.5×10<sup>-1</sup>Paとした。

【0039】⑥次に、第2マスキング治具21を取り除く。

⑦次に、p型熱電素子層5及びn型熱電素子層7を形成した基板3(即ち薄膜素子4)に対して、パルス通電焼結法(PC-S法)によって加熱する熱処理を行う。

【0040】具体的には、図3に示す様に、成形型23のキャビティ内にグラファイト粉末25を充填するとともに、グラファイト粉末25中に薄膜素子4を入れる。そして、周囲を真空(例えば1Pa)の状態にしてから、上下のパンチ27にて図3の上下方向に圧力(例えば1.5MPa)を加えるとともに、成形型23(従つてグラファイト粉末25にも)電流を印加して、250℃にて約10分間保持する熱処理を行う。

【0041】⑧熱処理の後に、薄膜素子4を成形型23から取り出し、p型熱電素子層5の外側の端部にリード

線11を半田付けする。同様に、n型熱電素子層7の外側の端部にリード線15を半田付けする。

⑨最後に、p型熱電素子層5及びn型熱電素子層7を覆う様に、樹脂フィルム17を配置して、エポキシ樹脂によって接合し、熱電変換部材1を完成する。

【0042】c) 次に、熱電変換部材1の使用方法を説明する。上述した方法で製造された熱電変換部材1は、図1に示す様に、その平面方向(図1の左右方向)の温度差ΔTにより、発電することができる。つまり、p型熱電素子層5とn型熱電素子層7の接合側(熱電変換部材1の中央部)と、p型熱電素子層5及びn型熱電素子層7のリード線11、15との接合側(熱電変換部材1の左右端部)とに温度差がある場合には、両リード線11、15から温度差に応じた電力を取り出すことができる。

【0043】d) この様に、本実施例では、柔軟性のある(フレキシブルな)薄膜の樹脂フィルム製の基板3上に、スパッタリングによって薄膜のp型熱電素子層5及びn型熱電素子層7を形成することにより、フレキシブルで非常に薄い厚さ(約400μm)の熱電変換部材1を得ることができる。

【0044】従って、従来と比べて、加工性に優れており、複雑形状に加工することも容易である。そのため、使用箇所の制限が少なく、多くの用途に使用することができる。また、その製造が容易であるばかりでなく、(熱電変換部材1を利用した機器の組立)自動化にも対応が容易である。

【0045】更に、基板3自体も薄膜にすることにより、熱電変換部材1全体を薄膜にできるので、省スペース化を実現することができる。その上、従来の溶製材又は焼結材をブロック状に切り出すものに比べて、歩留まりが高く、低コストである。

【0046】しかも、p型熱電素子層5とn型熱電素子層7とを薄膜にすることにより、両熱電素子層5、7を介する熱伝導を低減できるので、高い効率の熱電変換部材1を得ることができる。更に、基板3として(熱伝導性が低い)樹脂フィルムを用いることにより、基板3を介する熱伝導をも低減でき、その点からも、高い効率の熱電変換部材1を得ることができる。

【0047】また、本実施例では、スパッタリングの後に、真空中にて加圧して加熱する真空加圧熱処理を施すので、p型熱電素子層及びn型熱電素子層を安定化させ、電気抵抗を下げることで、その性能を上げることができる。しかも、p型熱電素子層5やn型熱電素子層7の酸化を防止することができるとともに、基板3からの剥離を防止できる。

(実施例2) 次に、実施例2について説明するが、前記と同様な箇所の説明は省略する。

【0048】本実施例の熱電変換部材は、p型熱電素子層とn型熱電素子層とが、導電層を介して電気的に接続

されたものである。

a) まず、本実施例の構成について説明する。図4の断面図に示す様に、本実施例の熱電変換部材31は、柔軟性を有する樹脂製の基板33の表面上に、スパッタリングにより、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とを形成するとともに、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とを導電層38により電気的に接続したものであり、熱電変換部材31自体、柔軟性を有している（フレキシブルである）。

【0049】前記基板33は、厚さ $175\mu\text{m}$ のポリイミド製の単層のフィルム（樹脂フィルム）からなる。前記p型熱電素子層35は、厚さ約 $25\mu\text{m}$ のp型半導体の層、即ち、 $(\text{B}_{12}\text{T}_{\text{e}3})_{0.25}(\text{S}_{\text{b}2}\text{T}_{\text{e}3})_{0.75}$ からなる層である。一方、n型熱電素子層37は、厚さ約 $25\mu\text{m}$ のn型半導体の層、即ち、 $\text{B}_{12}\text{T}_{\text{e}2.7}\text{Se}_{0.3}$ からなる層である。

【0050】前記p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とは、熱電変換部材1の中央側の端部（熱電変換部材1の中央部）にて、アルミニウム、銅、半田からなる厚さ約 $25\mu\text{m}$ の導電層38により接合されている。また、p型熱電素子層5は、その外側の端部（同図の左方）にて、半田等のリード線接合部材39により、リード線41に接合されている。一方、n型熱電素子層37は、その外側の端部（同図の右方）にて、同様なリード線接合部材43により、リード線45に接合されている。

【0051】尚、熱電変換部材31の表面は、厚さ $175\mu\text{m}$ のポリイミドからなる樹脂フィルム47で覆われている。

b) 次に、本実施例の熱電変換部材31の製造方法を、簡単に説明する。

①まず、基板33の表面に、p型熱電素子層35形成用の1回めのマスキングを行って、1回めのスパッタリングを実施し、p型熱電素子層35を形成する。スパッタ条件等は、前記実施例1と同様である。

【0052】②次に、n型熱電素子層37形成用の2回めのマスキングを行って、2回めのスパッタリングを実施し、n型熱電素子層37を形成する。スパッタ条件等は、前記実施例1と同様である。このとき、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とが直接に接触しないように、僅かに間隔をあけて形成する。

【0053】③次に、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37との間に、例えば同様なスパッタリングによって（但し、導電層38を形成しない部分はマスキングし）、導電層38を形成して、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とを電気的に接続する。

【0054】尚、スパッタ条件としては、RFスパッタ装置を用い、出力：40W、Arガス圧： $1.5 \times 10^{-1}\text{Pa}$ の条件が挙げられる。

④次に、前記実施例1と同様に、PCS法による真空加

圧熱処理を行う。

⑤次に、p型熱電素子層35の外側の端部にリード線41を半田付けする。同様に、n型熱電素子層37の外側の端部にリード線45を半田付けする。

【0055】⑥最後に、p型熱電素子層35及びn型熱電素子層37を覆う様に、樹脂フィルム47を配置して接合し、熱電変換部材31を完成する。

c) 本実施例の熱電変換部材31も、前記実施例1と同様に、平面方向の温度差を利用して発電を行うことができ、実施例1と同様な効果を奏する。

【0056】特に、本実施例では、p型熱電素子層35とn型熱電素子層37とを直接に接觸させて形成する必要がないので、設計の多様性に優れている。

（実施例3）次に、実施例3について説明するが、前記と同様な箇所の説明は省略する。

【0057】本実施例の熱電変換部材は、多数のp型熱電素子層とn型熱電素子層とが、直列に接続され、その厚み方向の温度差により発電を行うものである。

a) まず、本実施例の構成について説明する。図5の断面図に示す様に、本実施例の熱電変換部材51は、柔軟性を有する樹脂製の第1基板53と第2の基板55との間に、スパッタリングにより形成されたそれぞれ複数の第1導電層57と第2導電層59とp型熱電素子層61とn型熱電素子層63とが設けられ、それらが直列に接続されたものであり、熱電変換部材51自体、柔軟性を有している（フレキシブルである）。

【0058】前記第1基板53及び第2基板55は、厚さ $175\mu\text{m}$ のポリイミド製の単層のフィルム（樹脂フィルム）からなる。前記第1導電層57及び第2導電層59は、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅からなる層である。

【0059】前記p型熱電素子層61は、厚さ約 $25\mu\text{m}$ のp型半導体の層、即ち、 $(\text{B}_{12}\text{T}_{\text{e}3})_{0.25}(\text{S}_{\text{b}2}\text{T}_{\text{e}3})_{0.75}$ からなる層である。一方、n型熱電素子層63は、厚さ約 $25\mu\text{m}$ のn型半導体の層、即ち、 $\text{B}_{12}\text{T}_{\text{e}2.7}\text{Se}_{0.3}$ からなる層である。

【0060】前記p型熱電素子層61とn型熱電素子層63とは、第1基板53側にて第1導電層57上に形成されて接続されるとともに、第2基板55側にて第2導電層59により接続されており、全てのp型熱電素子層61とn型熱電素子層63とは、第1導電層57及び第2導電層59により、p型-n型-p型-n型-p型-n型となるように直列に接続されている。

【0061】また、同図の左端のp型熱電素子層61は、その左端にて、半田等のリード線接合部材65により、リード線67に接合されている。一方、同図の右端のn型熱電素子層63は、その右端にて、同様なリード線接合部材69により、リード線71に接合されている。

【0062】b) 次に、本実施例の熱電変換部材51の製造方法を、簡単に説明する。

①まず、第1基板53の表面に、第1導電層57形成用の1回めのマスキングを行って、1回めのスパッタリングを実施し、第1導電層57を形成する。尚、スパッタ条件としては、R Fスパッタ装置を用い、出力：40W、Arガス圧： $1.5 \times 10^{-1}$ Paの条件が挙げられる。

【0063】②次に、p型熱電素子層61形成用の2回めのマスキングを行って、2回めのスパッタリングを実施し、前記第1導電層57上の所定位置に、p型熱電素子層61を形成する。スパッタ条件等は、前記実施例1と同様である。

③次に、n型熱電素子層63形成用の3回めのマスキングを行って、3回めのスパッタリングを実施し、前記第1導電層57上の（p型熱電素子層61と接しない）所定位置に、n型熱電素子層63を形成する。スパッタ条件等は、前記実施例1と同様である。

【0064】これにより、1箇所の第1導電層57上に、p型熱電素子層61とn型熱電素子層63とが並列に形成されることになる。

④これは別に、第2基板55の表面に、第2導電層59形成用の4回めのマスキングを行って、4回めのスパッタリングを実施し、第2導電層59を形成する。尚、スパッタ条件は、前記第1導電層57と同様である。

【0065】このとき、第2導電層69は、図5に示す様に、異なる第1導電層57上に形成されたp型熱電素子層61とn型熱電素子層63とを接続するように形成する。

⑤次に、前記実施例1と同様に、PCS法による真空加圧熱処理を行う。

【0066】⑥次に、同図の左端のp型熱電素子層61の外側の端部にリード線67を半田付けする。同様に、同図の右端のn型熱電素子層63の外側の端部にリード線71を半田付けする。

⑦最後に、第2導電層69によって、異なる第1導電層57上に形成されたp型熱電素子層61とn型熱電素子層63とを接続するようにして、第1基板53上に第2基板55を重ね合わせて接合し、熱電変換部材51を完成する。

【0067】このとき、第2導電層69とp型熱電素子層61及びn型熱電素子層63とは、例えば導電性接着剤やろう付けなどにより、導電性を確保して接合する。その他の部分は、例えば半田、電気伝導性接着剤等の通常の接着剤を用いて接合する。

【0068】c) 本実施例の熱電変換部材51では、複数のp型熱電素子層61及びn型熱電素子層63が、直列に接続されているので、熱電変換部材51の厚み方向の温度差( $\Delta T$ )を利用して発電を行うことができる。本実施例の熱電変換素子51は、前記実施例1、2とは、温度差の方向は異なるものの、加工性や利便性等において、前記実施例1、2と同様な効果を奏する。

【0069】特に本実施例では、複数のp型熱電素子層61及びn型熱電素子層63が、直列に接続されているので、高い電圧が得られるという利点がある。尚、本発明は前記実施例になんら限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

【0070】(1) 例えば前記実施例1～3では、基板として樹脂層単層のものを用いたが、例えば異なる種類の樹脂層を複数積層したものを採用することができる。また、樹脂層だけではなく、樹脂とは異なる例えばアルミニウムなどの金属層、不織布や紙等の様な各種の材料からなる層を適宜組み合わせて積層して、破壊強度の増加等、各種の性能の改善等を図ってもよい。

【0071】(2) また、例えば前記実施例1～3では、柔軟性のある基板を用いて、柔軟性のある熱電変換部材を得たが、柔軟である必要がない場合には、例えば硬質の樹脂などを用いて、曲げにくい性質の熱電変換部材としてもよい。この場合も、1種類の樹脂単層ではなく、複数種類の樹脂複層としてもよく、あるいは各種の異種材料の層を適宜組み合わせたものを採用してもよい。

【0072】(3) 更に、前記実施例1～3では、真空加圧熱処理を行ったが、単に加熱するだけの熱処理、加圧しない真空熱処理、真空状態にしない加圧熱処理などによても、それぞれ処理による効果がある。また、例えば真空熱処理としては、真空雰囲気で加熱ができる電気炉等を使用でき、加圧熱処理としては、治具にて薄膜素子を挟み、電気炉等で加熱する方法を採用できる。尚、真空状態ではなく、窒素等の不活性ガス中で熱処理を行ってもよい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の熱電変換部材を破断して示す断面図である。

【図2】 実施例1の熱電変換部材の製造方法のスパッタリングを示す説明図である。

【図3】 実施例1の熱電変換部材の製造方法の熱処理を示す説明図である。

【図4】 実施例2の熱電変換部材を破断して示す断面図である。

【図5】 実施例3の熱電変換部材を破断して示す断面図である。

【図6】 従来技術を示す説明図である。

#### 【符号の説明】

1、31、51…熱電変換部材

3、33…基板

5、35、61…p型熱電素子層

7、37、63…n型熱電素子層

38…導電層

53…第1基板

55…第2基板

57…第1導電層

13

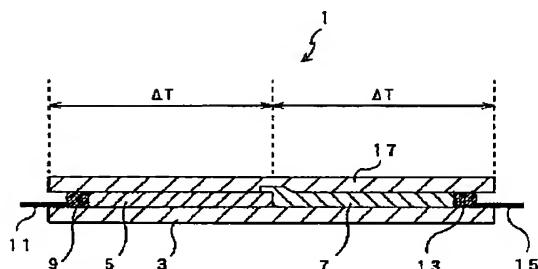
(8)

特開2003-133600

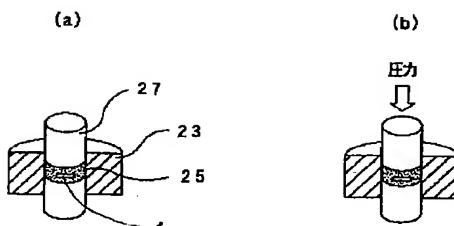
14

\* \* 59…第2導電層

【図1】

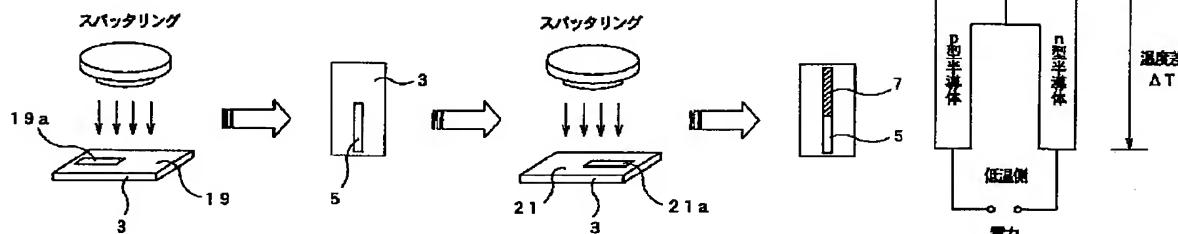


【図3】

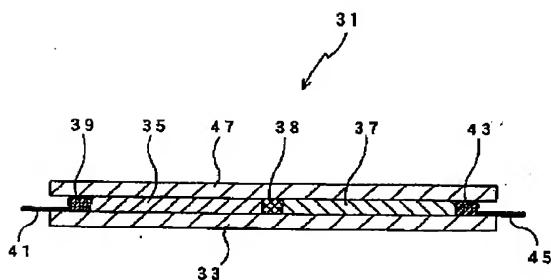


【図6】

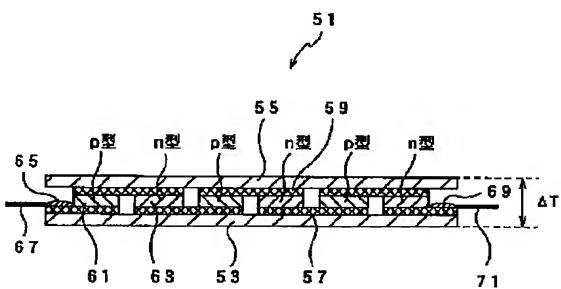
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 日下部 竜太  
愛知県名古屋市中区千代田2丁目24番15号  
北川工業株式会社内

(72)発明者 小林 慶三  
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266-98 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内  
F ターム(参考) 4K029 AA11 AA24 BA41 BD00 CA05  
DC05 DC35

\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A thermoelectrical conversion member forming a n type thermoelectric element layer of a thin film which consists of a p type thermoelement layer and an n-type semiconductor of a thin film which consists of p-type semiconductors by vacuum evaporation on a substrate which has pliability in a thermoelectrical conversion member which changes heat into electrical and electric equipment using a temperature gradient.

[Claim 2]A thermoelectrical conversion member forming a n type thermoelectric element layer of a thin film which consists of a p type thermoelement layer and an n-type semiconductor of a thin film which consists of p-type semiconductors by vacuum evaporation on a substrate provided with a resin layer at least in a thermoelectrical conversion member which changes heat into electrical and electric equipment using a temperature gradient.

[Claim 3]A thermoelectrical conversion member forming a n type thermoelectric element layer of a thin film which consists of a p type thermoelement layer and an n-type semiconductor of a thin film which consists of p-type semiconductors by vacuum evaporation on a substrate which has pliability in a thermoelectrical conversion member which changes heat into electrical and electric equipment using a temperature gradient while having a resin layer at least.

[Claim 4]Said thermoelectrical conversion member according to any one of claims 1 to 3, wherein said substrate laminates a thing which consists of a resin layer of one layer, or two or more resin layers.

[Claim 5]Said thermoelectrical conversion member according to claim 4, wherein said substrate laminates 1 or two or more different-species layers which consist of material of a different kind from said resin in addition to said resin layer.

[Claim 6]While arranging said p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer in parallel on said substrate, Said thermoelectrical conversion member according to any one of claims 1 to 5 having the composition which contacts a part of mutual thermoelement layer directly, secures a flow, and generates electrical and electric equipment using a temperature gradient of a plane direction of said substrate.

[Claim 7]While arranging said p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer in parallel on said substrate, Said thermoelectrical conversion member according to any one of claims 1 to 5 having the composition which contacts a part of mutual thermoelement layer via a conductive layer, secures a flow, and generates electrical and electric equipment using a temperature gradient of a plane direction of said substrate.

[Claim 8]Said thermoelectrical conversion member according to any one of claims 1 to 5 having the composition which connects said p type thermoelement layer and a n type

thermoelectric element layer in series via said conductive layer, and generates electrical and electric equipment on said substrate which has arranged a conductive layer using a temperature gradient of a thickness plane direction of said substrate.

[Claim 9]A manufacturing method of a thermoelectrical conversion member characterized by using sputtering process as art of being a manufacturing method of a thermoelectrical conversion member indicated to either of said claims 1-8, and performing said vacuum evaporation.

[Claim 10]A manufacturing method of a thermoelectrical conversion member which is a manufacturing method of a thermoelectrical conversion member indicated to either of said claims 1-8, and is characterized by performing heat treatment heated after said vacuum evaporation to a substrate in which said p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer were formed.

[Claim 11]A manufacturing method of said thermoelectrical conversion member according to claim 10, wherein said heat treatment is processing heated where low pressure is used from atmospheric pressure.

[Claim 12]A manufacturing method of said thermoelectrical conversion member according to claim 10, wherein said heat treatment is processing heated where a pressure is applied.

[Claim 13]A manufacturing method of said thermoelectrical conversion member according to claim 10 being the processing which said heat treatment makes a circumferential atmosphere low pressure from atmospheric pressure, and changes it into the state where a pressure was applied mechanically, and is heated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a thermoelectrical conversion member which can change heat into the electrical and electric equipment using a temperature gradient, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, what used the semiconductor of a Bi-Te system, for example is known as a thermoelectric element (thermoelectrical module) which changes heat into the electrical and electric equipment. As it is indicated, for example in drawing 6 as the thermoelectric element using this semiconductor, while joining a p-type semiconductor and an n-type semiconductor, electrically connecting and exposing the junction side to an elevated temperature, it can generate electricity by exposing the branching side to the low temperature side using that temperature gradient ( $\Delta T$ ).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]By the way, although the ingot material or sintering material which is a p-type semiconductor and an n-type semiconductor is cut down to block like shape as shape of a thermoelectric element where it is actually conventionally used for the clock etc. and what was arranged on substrates, such as ceramics, is known, There is a problem like the following \*\* - \*\*, and much more improvement was called for.

[0004]\*\* The processability of ingot material or a sintering material is bad. For example, the intensity of the material put in practical use is low, and since it has cleavability, processability is bad. Therefore, it is unsuitable for automation of an assembly.

\*\* In order that high intensity may carry out thing use, a use part is restricted to a

substrate.

[0005]\*\* When a substrate is high intensity, it is difficult to process complicated shape.

\*\* In order to cut down ingot material or a sintering material to block like shape, the yield is bad and a high cost.

this invention is made in view of the above-mentioned problem, and comes out. \*\* is easy for the purpose and there is an use area in providing a thermoelectrical conversion member which has an advantage, like it is large, and a manufacturing method for the same.

[0006]

[The means for solving a technical problem and an effect of the invention] (1) In the invention of claim 1, it is characterized by forming the n type thermoelectric element layer of the thin film which consists of the p type thermoelement layer and n-type semiconductor of the thin film which consists of p-type semiconductors by vacuum evaporation on the substrate which has pliability in the thermoelectrical conversion member which changes heat into the electrical and electric equipment using a temperature gradient.

[0007]In this invention, since a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer are formed by vacuum evaporation on the substrate which has pliability, a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer can be dramatically used as a thin film. Therefore, since the thermoelectrical conversion member itself can be made flexible, it excels in processability and it is also easy to process complicated shape. Therefore, there is little restriction of a use part and it can use it for many uses.

[0008]Correspondence is easy for the manufacture being not only easy but automation (assembly of apparatus using a thermoelectrical conversion member). Since the whole thermoelectrical conversion member is made by using the substrate itself as a thin film at a thin film, space-saving-ization is realizable.

[0009]Moreover, compared with what cuts down conventional ingot material or a sintering material to block like shape, a yield is high and low cost. And since heat conduction which passes both thermoelement layer by using a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer as a thin film can be reduced, a thermoelectrical conversion member of high efficiency can be obtained.

[0010](2) In an invention of claim 2, it is characterized by forming a n type thermoelectric element layer of a thin film which consists of a p type thermoelement layer and an n-type semiconductor of a thin film which consists of p-type semiconductors by vacuum evaporation on a substrate provided with a resin layer at least in a thermoelectrical conversion member which changes heat into electrical and electric equipment using a temperature gradient.

[0011]In this invention, since a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer are formed by vacuum evaporation on a substrate provided with a resin layer at least, a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer can be dramatically used as a thin film. Therefore, compared with what arranges a semiconductor of the conventional block like shape, the manufacture is easy, and a yield is high and low cost.

[0012]It excels also in processability and correspondence is easy also for automation of an assembly of apparatus. Since heat conduction which passes a substrate by including a resin layer (thermal conductivity is low) in a substrate can be reduced, a thermoelectrical conversion member of high efficiency can be obtained.

(3) In a thermoelectrical conversion member which changes heat into electrical and

electric equipment in an invention of claim 3 using a temperature gradient. It is characterized by forming a n type thermoelectric element layer of a thin film which consists of a p type thermoelement layer and an n-type semiconductor of a thin film which consists of p-type semiconductors by vacuum evaporation on a substrate which has pliability while having a resin layer at least.

[0013] Since this invention is provided with composition of an invention of said claim 1 and claim 2, it can demonstrate both effects of the invention, and is extremely excellent. (4) In claim 4, said substrate is characterized by laminating a thing which consists of a resin layer of one layer, or two or more resin layers.

[0014] This invention illustrates composition of a substrate. When this invention constitutes a substrate from a resin layer simple substance, composition of a substrate can be simplified and the manufacture is easy. When two or more resin layers are laminated and it constitutes a substrate, a substrate which has various kinds of character, such as what have big intensity as the characteristic of a substrate which is hard to damage, for example, can be obtained.

[0015] As said resin layer, a resin film etc. which have pliability, for example are employable. As a material of said resin layer, PI (polyimide), PET (polyethylene terephthalate), PES (Pori Sall John), PEEK (polyether ether ketone), PE (polyethylene), PPS (polyphenylene ape fight), etc. are employable, for example.

[0016] When the surface of a substrate is a resin layer, a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer are formed on the surface of a resin layer.

(5) In an invention of claim 5, said substrate is characterized by laminating 1 or two or more different-species layers which consist of a different material from said resin in addition to said resin layer.

[0017] This invention illustrates composition of a substrate. In this invention, since a substrate is constituted from a different different-species layer from a resin layer and resin, compared with a case of only a resin layer, various kinds of things, such as what intensity increased, for example, can be obtained as the characteristic of a substrate.

[0018] As said different-species layer, a layer which consists of metal layers, such as aluminum and copper, a layer which consists of nonwoven fabrics, a layer which consists of papers, carbon, and ceramics is mentioned, for example.

(6) In an invention of claim 6, it is characterized by having the composition which contacts a part of mutual thermoelement layer directly, secures a flow, and generates electrical and electric equipment on said substrate using a temperature gradient of a plane direction of said substrate while arranging said p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer in parallel.

[0019] This invention illustrates composition of a thermoelectrical conversion member. This invention can join a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer to a plane direction, and can be generated using a temperature gradient ( $\Delta T$ ) of a plane direction of a substrate so that it may illustrate to drawing 1.

(7) In an invention of claim 7, while arranging said p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer in parallel on said substrate, A part of mutual thermoelement layer is contacted via a conductive layer, a flow is secured, and it is characterized by having the composition which generates electrical and electric equipment using a temperature gradient of a plane direction of said substrate.

[0020] This invention illustrates composition of a thermoelectrical conversion member. This invention can join a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer to a plane direction via a conductive layer, and can be generated using a temperature gradient ( $\Delta T$ ) of a plane direction of a substrate so that it may illustrate to drawing 4.

(8) In an invention of claim 8, it is characterized by having the composition which connects said p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer in series via said conductive layer, and generates electrical and electric equipment on said substrate which has arranged a conductive layer on the surface using a temperature gradient of a thickness plane direction of said substrate.

[0021]This invention illustrates composition of a thermoelectrical conversion member. This invention can connect a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer in series via a conductive layer (it formed beforehand), and can be generated using a temperature gradient ( $\Delta T$ ) of a thickness plane direction of a substrate so that it may illustrate to drawing 5.

[0022](9) An invention of claim 9 is a manufacturing method of a thermoelectrical conversion member mentioned above, and is characterized by using sputtering process as art which vapor-deposits. This invention can illustrate a method of vapor-depositing, and can form easily a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer of a thin film by sputtering.

[0023]A method of forming a semiconductor layer of various kinds of thin films in addition to sputtering is employable. For example, a well-known physical vapor deposition and chemical vacuum deposition can be adopted, and vacuum deposition, ion plating, etc. can be especially adopted among physical vapor depositions.

(10) An invention of claim 10 is a manufacturing method of a thermoelectrical conversion member mentioned above, and is characterized by performing heat treatment heated to a substrate provided with them by vacuum evaporation after forming a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer.

[0024]By performing this heat treatment, a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer which are thin film element layers can be stabilized, and that performance can be raised by lowering electrical resistance.

(11) In an invention of claim 11, heat treatment is characterized by being the processing heated where low pressure is used from atmospheric pressure.

[0025]This invention can prevent oxidation of a thin film element layer by illustrating heat treatment and heating from atmospheric pressure in the low-pressure state (what is necessary is just less than 1 Pa or more and atmospheric pressure, and especially inside what is called of a vacuum is preferred).

(12) In an invention of claim 12, heat treatment is characterized by being the processing heated where a pressure is applied.

[0026]This invention can prevent a thin film element layer from exfoliating from a substrate by heat-treating, where it illustrated heat treatment, for example, a pressure is mechanically applied with a press etc. (preferably 1 or more MPa, 500 MPa or less).

(13) In an invention of claim 13, heat treatment makes a circumferential atmosphere low pressure (especially vacuum) from atmospheric pressure, and is changed into the state where a pressure was applied mechanically, and it is characterized by being the processing to heat.

[0027]Since this invention is provided with composition of said claims 11 and 12, by heating in the state where it pressed, for example in a vacuum, an effect by both composition is acquired and it is the most desirable example. As each composition mentioned above, a following range, material, etc. are employable.

[0028]- As a grade of the pliability of the aforementioned substrate, if it is the range of R:0.1 mm or more 500 mm or less curvature, processability is good, and since a use range is also wide, it is suitable.

- As thickness of the aforementioned substrate, it is suitable on pliability, processability, space-saving-sizing, etc. in it being a 5-800 micrometers (preferably 5-70 micrometers)

thin film.

[0029]- As thickness of the aforementioned p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer, it is suitable on pliability, processability, space-saving-izing, etc. in it being a 1-100 micrometers (preferably 10-50 micrometers) thin film.

- As a material (thermoelectric element material) of the aforementioned p-type semiconductor and an n-type semiconductor, Thermoelectric element materials, such as a thermoelectric element material which consists of semiconductor intermetallic compounds, such as Bi-Te, Mg-Si, Mn-Si, Fe-Si, Si-germanium, and Pb-Te, a cull KOGENAITO system, a SUKUTTERUDAITO system, a filled SUKUTTERUDAITO system, and boron carbide, are mentioned.

[0030]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, the example (EXAMPLE) of the thermoelectrical conversion member of this invention and the embodiment of the manufacturing method is explained.

(Example 1)

a) Explain the composition of the thermoelectrical conversion member of this example first.

[0031]As shown in the sectional view of drawing 1, on the surface of the substrate 3 which has pliability, by sputtering, the thermoelectrical conversion member 1 of this example forms the p type thermoelement layer 5 and the n type thermoelectric element layer 7, and has thermoelectrical conversion member 1 the very thing and pliability (it is flexible).

[0032]Said substrate 3 is the flexible resin layer which consisted of a 175-micrometer-thick film made from polyimide (resin film), and comprised this resin film monolayer. Said p type thermoelement layer 5 is a thin film layer about 25 micrometers thick, and is what was used as the p-type semiconductor, i.e., the layer which consists of  $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.75}$ , by adding antimony (Sb) to Bi-Te. On the other hand, a n type thermoelectric element layer is a thin film layer about 25 micrometers thick, and is what was used as the n-type semiconductor, i.e., the layer which consists of  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ , by adding selenium (Se) to Bi-Te.

[0033]At the end (center section of the longitudinal direction of the figure of the heat matter conversion member 1) of the central site of the thermoelectrical conversion member 1, said p type thermoelement layer 5 is piled up with the n type thermoelectric element layer 7, and is joined. The p type thermoelement layer 5 is joined to the lead 11 by Hitoshi Handa's lead joining member 9 at the end (left of the figure) of the outside. On the other hand, the n type thermoelectric element layer 7 is joined to the lead 15 by the same lead joining member 13 at the end (right direction of the figure) of the outside.

[0034]The surface of the thermoelectrical conversion member 1 is covered with the resin film 17 which consists of 175-micrometer-thick polyimide.

b) Next, explain the manufacturing method of the thermoelectrical conversion member 1 of this example based on drawing 2.

[0035]\*\* Cover first the substrate 3 which consists of resin films by the 1st masking jig 19, and perform 1st masking. The 1st masking device 19 that specifically has the opening 19a which the formed parts of the p type thermoelement layer 5 were able to open is laid on the substrate 3.

[0036]\*\* Next, put the masked substrate 3 into the device which performs well-known sputtering, carry out the 1st sputtering, and form the p type thermoelement layer 5. As a thin film manufacturing device which forms the p type thermoelement layer 5, specifically use RF sputter device and as a material of the p type thermoelement layer 5,

Ar gas was used as sputtering gas using  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$  mentioned above. Weld slag conditions were set to output:40W and Ar gas pressure: $1.5 \times 10^{-1}$ Pa.

[0037]\*\* Next, remove the 1st masking jig 19 after formation of the p type thermoelement layer 5.

\*\* Next, cover the substrate 3 with which the p type thermoelement layer 5 was formed by the 2nd masking device 21. The 2nd masking jig member 21 which specifically has the opening 21a which the formed parts of the n type thermoelectric element layer 7 were able to open is laid on the substrate 3. In order to form the n type thermoelectric element layer 7 in the end of the p type thermoelement layer 5 in piles at this time, it is made exposed [ the end of the p type thermoelement layer 5 ] from the opening 21a of 2nd masking jig 21 member.

[0038]\*\* Next, put the masked substrate 3 into the device which performs same sputtering, carry out the 2nd sputtering, and form the n type thermoelectric element layer 7. As a thin film manufacturing device which forms the n type thermoelectric element layer 7, RF sputter device was used and, specifically, Ar gas was used as sputtering gas as a material of the n type thermoelectric element layer 7 using  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  mentioned above. Weld slag conditions were set to output:40W and Ar gas pressure: $1.5 \times 10^{-1}$ Pa.

[0039]\*\* Next, remove the 2nd masking jig 21.

\*\* Next, perform heat treatment heated with a pulse energization sintering process (the PCS method) to the substrate 3 (namely, thin film 4) in which the p type thermoelement layer 5 and the n type thermoelectric element layer 7 were formed.

[0040]As specifically shown in drawing 3, while being filled up with the graphite powder 25 in the cavity of the die 23, the thin film 4 is put in the graphite powder 25. And after changing the circumference into a vacuous (for example, 1 Pa) state, while applying a pressure (for example, 1.5MPa) to the sliding direction of drawing 3 by the up-and-down punch 27, die 23 (to therefore, graphite powder 25) current is impressed, and heat treatment held for about 10 minutes at 250 \*\* is performed.

[0041]\*\* After heat treatment, take out the thin film 4 from the die 23, and solder the lead 11 to the end of the outside of the p type thermoelement layer 5. Similarly, the lead 15 is soldered to the end of the outside of the n type thermoelectric element layer 7.

\*\* The p type thermoelement layer 5 and the n type thermoelectric element layer 7 are arranged, at the end, arrange the resin film 17 to the wrap, join with an epoxy resin, and complete the thermoelectrical conversion member 1.

[0042]c) Next, explain the directions for the thermoelectrical conversion member 1. The thermoelectrical conversion member 1 manufactured by the method mentioned above can be generated by temperature-gradient  $\Delta T$  of the plane direction (longitudinal direction of drawing 1), as shown in drawing 1. That is, the junction side (center section of the thermoelectrical conversion member 1) of the p type thermoelement layer 5 and the n type thermoelectric element layer 7, When there is a temperature gradient in the junction side (right-and-left-ends part of the thermoelectrical conversion member 1) to the leads 11 and 15 of the p type thermoelement layer 5 and the n type thermoelectric element layer 7, the electric power according to a temperature gradient can be taken out from both the leads 11 and 15.

[0043]d) By forming the p type thermoelement layer 5 and the n type thermoelectric element layer 7 of a thin film by sputtering by this example in this way on the substrate 3 made from the resin film of a supple (it is flexible) thin film, The thermoelectrical conversion member 1 of flexible and very thin thickness (about 400 micrometers) can be obtained.

[0044]Therefore, compared with the former, it excels in processability and it is also

easy to process complicated shape. Therefore, there is little restriction of a use part and it can use it for many uses. Correspondence is easy for the manufacture being not only easy but automation (assembly of the apparatus using the thermoelectrical conversion member 1).

[0045]Since the thermoelectrical conversion member 1 whole is made by using substrate 3 the very thing as a thin film at a thin film, space-saving-ization is realizable. Moreover, compared with what cuts down conventional ingot material or sintering material to block like shape, the yield is high and low cost.

[0046]And since heat conduction which passes both the thermoelement layers 5 and 7 by using the p type thermoelement layer 5 and the n type thermoelectric element layer 7 as a thin film can be reduced, the thermoelectrical conversion member 1 of high efficiency can be obtained. By using a resin film as the substrate 3 (thermal conductivity is low), heat conduction through the substrate 3 can also be reduced and the thermoelectrical conversion member 1 of high efficiency can be obtained also from the point.

[0047]At this example, since vacuum pressurized heating treatment pressurized and heated in a vacuum after sputtering is performed, a p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer can be stabilized, and the performance can be raised by lowering electrical resistance. And while being able to prevent oxidation of the p type thermoelement layer 5 or the n type thermoelectric element layer 7, the exfoliation from the substrate 3 can be prevented.

Although (Example 2), next Example 2 are described, explanation of the same part as the above is omitted.

[0048]A p type thermoelement layer and a n type thermoelectric element layer are electrically connected to the thermoelectrical conversion member of this example via a conductive layer.

a) Explain the composition of this example first. As shown in the sectional view of drawing 4, the thermoelectrical conversion member 31 of this example, On the surface of the substrate 33 made of resin which has pliability, by sputtering, while forming the p type thermoelement layer 35 and the n type thermoelectric element layer 37, The p type thermoelement layer 35 and the n type thermoelectric element layer 37 are electrically connected by the conductive layer 38, and it has thermoelectrical conversion member 31 the very thing and pliability (it is flexible).

[0049]Said substrate 33 consists of a film (resin film) of the 175-micrometer-thick monolayer made from polyimide. Said p type thermoelement layer 35 is the layer of a p-type semiconductor about 25 micrometers thick, i.e., the layer which consists of  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ . On the other hand, the n type thermoelectric element layer 37 is the layer of an n-type semiconductor about 25 micrometers thick, i.e., the layer which consists of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ .

[0050]Said p type thermoelement layer 35 and the n type thermoelectric element layer 37 are joined by the conductive layer 38 with a thickness of about 25 micrometers which consists of aluminum, copper, and solder at the end (center section of the heat matter conversion member 1) of the central site of the thermoelectrical conversion member 1. The p type thermoelement layer 5 is joined to the lead 41 by Hitoshi Handa's lead joining member 39 at the end (left of the figure) of the outside. On the other hand, the n type thermoelectric element layer 37 is joined to the lead 45 by the same lead joining member 43 at the end (right direction of the figure) of the outside.

[0051]The surface of the thermoelectrical conversion member 31 is covered with the resin film 47 which consists of 175-micrometer-thick polyimide.

b) Next, explain briefly the manufacturing method of the thermoelectrical conversion

member 31 of this example.

\*\* First, perform 1st masking for p type thermoelement layer 35 formation on the surface of the substrate 33, carry out the 1st sputtering on it, and form the p type thermoelement layer 35 in it. Weld slag conditions are the same as that of said Example 1.

[0052]\*\* Next, perform 2nd masking for n type thermoelectric element layer 37 formation, carry out the 2nd sputtering, and form the n type thermoelectric element layer 37. Weld slag conditions are the same as that of said Example 1. At this time, an interval is slightly opened and formed so that the p type thermoelement layer 35 and the n type thermoelectric element layer 37 may not contact directly.

[0053]\*\* next, for example by the same sputtering (however -- masking the portion which does not form the conductive layer 38), form the conductive layer 38 between the p type thermoelement layer 35 and the n type thermoelectric element layer 37, and electrically connect the p type thermoelement layer 35 and the n type thermoelectric element layer 37.

[0054]The conditions of output:40W and Ar gas pressure: $1.5 \times 10^{-1}$ Pa are mentioned using RF sputter device as weld slag conditions.

\*\* Next, perform vacuum pressurized heating treatment by the PCS method like said Example 1.

\*\* Next, solder the lead 41 to the end of the outside of the p type thermoelement layer 35. Similarly, the lead 45 is soldered to the end of the outside of the n type thermoelectric element layer 37.

[0055]\*\* The p type thermoelement layer 35 and the n type thermoelectric element layer 37 are arranged, at the end, arrange the resin film 47 to the wrap, join, and complete the thermoelectrical conversion member 31.

c) The thermoelectrical conversion member 31 of this example can also be generated using the temperature gradient of a plane direction, and does so the same effect as Example 1. [ as well as said Example 1 ]

[0056]In particular, at this example, since it is not necessary to contact directly the p type thermoelement layer 35 and the n type thermoelectric element layer 37, and to form them, it excels in the diversity of the design.

Although (Example 3), next Example 3 are described, explanation of the same part as the above is omitted.

[0057]Many p type thermoelement layers and n type thermoelectric element layers are connected in series, and the thermoelectrical conversion member of this example generates electricity according to the temperature gradient of the thickness direction.

a) Explain the composition of this example first. As shown in the sectional view of drawing 5, the thermoelectrical conversion member 51 of this example, The 1st conductive layer 57, the 2nd conductive layer 59, the p type thermoelement layer 61, and the n type thermoelectric element layer 63 of each plurality which were formed of sputtering between the 1st substrate 53 made of resin and the 2nd substrate 55 which have pliability are provided, It is connected in series and they have thermoelectrical conversion member 51 the very thing and pliability (it is flexible).

[0058]Said 1st substrate 53 and the 2nd substrate 55 consist of a film (resin film) of the 175-micrometer-thick monolayer made from polyimide. Said 1st conductive layer 57 and the 2nd conductive layer 59 are layers which consist of 10-micrometer-thick copper.

[0059]Said p type thermoelement layer 61 is the layer of a p-type semiconductor about 25 micrometers thick, i.e., the layer which consists of  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ . On the other hand, the n type thermoelectric element layer 63 is the layer of an n-type semiconductor about 25 micrometers thick, i.e., the layer which consists of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ .

[0060] Said p type thermoelement layer 61 and the n type thermoelectric element layer 63, While being formed on the 1st conductive layer 57 and connected in the 1st substrate 53 side, It is connected by the 2nd conductive layer 59 in the 2nd substrate 55 side, and all the p type thermoelement layers 61 and n type thermoelectric element layers 63 are connected in series so that it may become a p type-n type-p type-n type-p type-n type by the 1st conductive layer 57 and the 2nd conductive layer 59.

[0061] The p type thermoelement layer 61 at the left end of the figure is joined to the lead 67 by Hitoshi Handa's lead joining member 65 at the left end. On the other hand, the n type thermoelectric element layer 63 at the right end of the figure is joined to the lead 71 by the same lead joining member 69 at the right end.

[0062] b) Next, explain briefly the manufacturing method of the thermoelectrical conversion member 51 of this example.

\*\* First, perform 1st masking for 1st conductive layer 57 formation on the surface of the 1st substrate 53, carry out the 1st sputtering on it, and form the 1st conductive layer 57 in it. The conditions of output:40W and Ar gas pressure: $1.5 \times 10^{-1}$ Pa are mentioned using RF sputter device as weld slag conditions.

[0063]\*\* Next, perform 2nd masking for p type thermoelement layer 61 formation, carry out the 2nd sputtering, and form the p type thermoelement layer 61 in the prescribed position on said 1st conductive layer 57. Weld slag conditions are the same as that of said Example 1.

\*\* Next, perform 3rd masking for n type thermoelectric element layer 63 formation, carry out the 3rd sputtering, and form the n type thermoelectric element layer 63 in the prescribed position (the p type thermoelement layer 61 is not touched) on said 1st conductive layer 57. Weld slag conditions are the same as that of said Example 1.

[0064] By this, the p type thermoelement layer 61 and the n type thermoelectric element layer 63 will be formed in parallel on the 1st one conductive layer 57.

\*\* Independently, this performs 4th masking for 2nd conductive layer 59 formation on the surface of the 2nd substrate 55, carries out the 4th sputtering on it, and forms the 2nd conductive layer 59 in it. Weld slag conditions are the same as that of said 1st conductive layer 57.

[0065] At this time, as shown in drawing 5, the 2nd conductive layer 69 is formed so that the p type thermoelement layer 61 and the n type thermoelectric element layer 63 which were formed on the 1st different conductive layer 57 may be connected.

\*\* Next, perform vacuum pressurized heating treatment by the PCS method like said Example 1.

[0066]\*\* Next, solder the lead 67 to the end of the outside of the p type thermoelement layer 61 at the left end of the figure. Similarly, the lead 71 is soldered to the end of the outside of the n type thermoelectric element layer 63 at the right end of the figure.

\*\* Finally, by the 2nd conductive layer 69, as the p type thermoelement layer 61 and the n type thermoelectric element layer 63 which were formed on the 1st different conductive layer 57 are connected, on the 1st substrate 53, pile up the 2nd substrate 55, join, and complete the thermoelectrical conversion member 51.

[0067] At this time, for example by electroconductive glue, soldering, etc., the 2nd conductive layer 69, the p type thermoelement layer 61, and the n type thermoelectric element layer 63 secure conductivity, and join. Other portions are joined, for example using the usual adhesives, such as solder and electrical conductivity adhesives.

[0068] c) In the thermoelectrical conversion member 51 of this example, since it is connected in series, two or more p type thermoelement layers 61 and n type thermoelectric element layers 63 can generate electricity using the temperature gradient ( $\Delta T$ ) of the thickness direction of the thermoelectrical conversion member 51. In

said Examples 1 and 2, although the thermoelectric element 51 of this example differs in the direction of a temperature gradient, in processability, convenience, etc., it does so the same effect as said Examples 1 and 2.

[0069]In this example, since two or more especially p type thermoelement layer 61 and the n type thermoelectric element layer 63 are connected in series, there is an advantage that high voltage is obtained. It cannot be overemphasized that it can carry out in various modes in the range which this invention is not limited to said example at all, and does not deviate from the range of this invention.

[0070](1) For example, in said Examples 1-3, although the thing of the resin layer monolayer was used as a substrate, what carried out the plural laminates of the resin layer of a kind different, for example is employable. For example, it differs not only from a resin layer but from resin, it may laminate combining suitably the layer which consists of various kinds of materials, such as metal layers, such as aluminum, a nonwoven fabric, and paper, and an improvement of various kinds of performances, such as an increase in disruptive strength, etc. may be aimed at.

[0071](2) Although the supple thermoelectrical conversion member was obtained in said Examples 1-3, for example using the supple substrate, when it does not need to be flexible, it is good also as a thermoelectrical conversion member of the character which is hard to bend, for example using hard resin etc. What often also as one kind of not resin monolayer but two or more kinds of resin double layers combined the layer of various kinds of dissimilar materials suitably also in this case may be adopted.

[0072](3) Furthermore, in said Examples 1-3, although vacuum pressurized heating treatment was performed, there is an effect by processing, respectively by only heated heat treatment, the vacuum heat treatment which is not pressurized, the pressurized heating treatment which is not made into a vacua, etc. The method of being able to use the electric furnace etc. which can be heated by a vacuum atmosphere, for example as vacuum heat treatment, sandwiching a thin film with a jig as pressurized heating treatment, and heating with an electric furnace etc. is employable. It may heat-treat in inactive gas, such as nitrogen instead of a vacua.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a sectional view fracturing and showing the thermoelectrical conversion member of Example 1.

[Drawing 2]It is an explanatory view showing sputtering of the manufacturing method of the thermoelectrical conversion member of Example 1.

[Drawing 3]It is an explanatory view showing heat treatment of the manufacturing method of the thermoelectrical conversion member of Example 1.

[Drawing 4]It is a sectional view fracturing and showing the thermoelectrical conversion member of Example 2.

[Drawing 5]It is a sectional view fracturing and showing the thermoelectrical conversion member of Example 3.

[Drawing 6]It is an explanatory view showing conventional technology.

### [Description of Notations]

1, 31, 51 -- Thermoelectrical conversion member

3, 33 -- Substrate

5, 35, 61 -- P type thermoelement layer

7, 37, 63 -- N type thermoelectric element layer

38 -- Conductive layer

53 -- The 1st substrate

55 -- The 2nd substrate

57 -- The 1st conductive layer

59 -- The 2nd conductive layer

---